

특 1994-0001042

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)(51) Int. Cl.  
G02B 5/28(45) 공고일자 1994년02월08일  
(11) 공고번호 특 1994-0001042

(21) 출원번호	특 1986-0001400	(65) 공개번호	특 1986-0007312
(22) 출원일자	1986년02월28일	(43) 공개일자	1986년10월10일
(30) 우선권주장	707,189 1985년03월01일 미국(15)		
(71) 출원인	미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처어링 컴퍼니 도널드 밀러 썸 미합중국, 미네소타, 세인트 폴, 3엠 센터		

(72) 발명자 레이몬드 이. 그문징기  
미합중국, 미네소타 55144-1000, 세인트 폴, 3엠 센터  
(74) 대리인 유영대, 나영환

상사관 : 유승규 (특허공보 제3534호)

(54) 역반사 사이트

요약

내용 없음.

대표도

도1

발명서

[발명의 명칭]

역반사 사이트

[도면의 간단한 설명]

제1도는 단일 상부 피복을 지닌 본 발명의 패쇄-렌즈 역반사 사이트의 단면을 확대한 것.

제2도는 이중 층 상부 피복을 지닌 본 발명의 캡슐화-렌즈 역반사 사이트의 단면을 확대한 것.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 편평한 투명 상부 피복(top coat)을 지닌 역반사(retroreflective) 사이트에 관한 것이다. 특히, 상기 상부 피복 자체에 관한 것이다.

미합중국 특허 제2,407,680(필름 쿼츠 등)의 제1도에 도시된 패쇄 렌즈형 역반사 사이트는 후면 반사기(10), 투명 스페이싱 필름(11)(최근 및 본 명세서에서는 "스페이스 피복"이라 함하여짐), 투명 결합 피복(12)에 부분적으로 삽입된 단일층(monolayer)의 유리 미소구체(13)(최근 및 본 명세서에서는 "유리구슬-결합층"이라 함하여짐) 및 편평한 프론트 면(front face)을 지닌 투명 덮개(14)(최근 및 본 명세서에서는 "상부 피복"이라 함하여짐)를 순서대로 구비하고 있다. 편평한 프론트면을 지님으로써, 상부 피복은 상기 필름쿼츠 특허의 제16 및 17 각항에 명시된 바와 같은 장점, 예컨대 반사 레플렉스 반사(reflex reflection)를 블랙 아웃(black out)하지 못하는 것과 같은 장점을 제공한다. 상부 피복은 필름쿼츠 특허의 실시예1의 용액으로 피복되거나, 혹은 상부 피복은 미합중국 특허 제4,367,920호(광 등)의 실시예1의 폴리메틸메타아크릴레이트 필름(6)과 같은 예형 플라스틱 필름이다. 필름쿼츠 필름의 제2도의 역반사 사이트는 상부 피복은 2층(14 및 15)으로 구성된다. 상부 피복이 2층으로 구성된 사판중인 역반사 사이트에 있어서, 외부층은 비교적 단단하여 우수한 미면 저항성을 제공하며, 내부층은 비교적 부드러운 접합성(conformity)의 좋은 사이트가 된다.

상부 피복이 상기 역반사 사이트의 표면에 존재하는 형태로 사판된다 할지라도 일반적으로 상인들은 문자, 심볼 및 디자인들을 상부 피복상에 부착시킨다. 즉, 필요한 형태의 두꺼운 유색 필름을 부착하거나, 투명 유색 페인트로 페인팅함으로써 종전 투명 유색 필름을 형성하거나 유색 필름으로서 작용하는 필름쿼츠 등의 특허 제2도에 도시된 바와 피복(16)을 형성하여 상부 피복상에 문자, 심볼 또는 디자인 등을 부착시킨다. (필름쿼츠 특허 제11각항, 제30-37 라인 참조)

필름쿼츠 특허의 제1도 및 제2도의 역반사 사이트는 후면 반사기(10)로부터 적층되는 동안, 역반사 사이트는 상기 특허의 제12각항의 상부 및 제3도에 도시된 바와같이 "편평한-면의 투명인 프론트 덮개(17)"이라고 불려주는 상부 피복에 역순서로 적층되어 만들어진다. 즉, 먼저, 유리구슬-결합층이 상부 피복에 칠해진후, 유리 미소구체가 유리구슬-결합층의 표면에 삽입된다. 다음, 유리 미소구체가 스페이싱 피복으로 덮여지며, 얇은 박-필름의 반사층이 스페이싱 피복상에 적층된다. 다음 반사층의 노출면이 캐리어와

절합된다.

작품의 두꺼와 각 실시에서 상부 피복이 아크릴릭 폴리메스테르인 한 지라도 1980년대 중반이래로 시판되는 거의 모든 역변사 시이트의 상부 피복은 석유계로부터 제조된 일관도 수지이었다. 그러나 동행의 개도 습도가 높을 날씨와 같은 경우에도 양키드 수지 표면이 종종 균상화되고 있는 것이 임시적으로 생긴다. 따라서, 석유계 대신 포화 폴리메스테르를 사용함으로써 좀 더 우수한 균상화-저항성이 달성되었으나, 이것 역시 추운 날씨에도 견고하게 파열된다. 또한 폴리메스테르를 치환된 일관도 수지에 발생하였던 용액화 및 수지화되었지만 날씨 변화(예: 융화)에 의한 열석화의 현상은 여전히 존재하였다.

전염력스트 폭력의 아크릴릭 폴리메스테르가 우수한 풍화 저항성을 지니며, 또한 그러한 이유 때문에 사용되어 오고 있지만, 딱딱한 표면을 형성하는 아크릴릭 폴리메스테르는 파쇄되기 쉬우며, 따라서 주차 진행 동안 파쇄 및 파괴 현상이 일어난다. 아크릴릭 폴리메스테르가 좀더 부드러운 경우 파쇄성은 줄어들지만, 대신 풍화-저항성이 또한 감소하게 된다.

환경성에 대한 규제에도 불구하고 역반사 시이트를 상투 피복으로 알키드 수지가 계속 사용되어온 이유중의 하나는 시이트를 세정하는데 사용되는 용매에 대한 저항성이 우수하기 때문이다. 아크릴릭 폴리에스테르 용매-저항성이 비교적 낮다. 또한 알키드 수지를 사용하는 또 다른 이유는, 알키드 수지가 아크릴릭 폴리에스테르보다 더욱 우수한 마찰 저항성을 제공하기 때문이다.

최근에 시간중의 역반사 사이드의 보기용 2개 들어보면 하기와 같다. 즉, 하나의 보기로서 삼부 피복이 2개의 아크릴릭 폴리메스테르층으로 구성되어 있는 것을 들 수 있는데, 각층은 히드록시-메타크릴레이트 중합체, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 메틸 메타크릴레이트 및 히드록시에틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 혼합물로 구성되어 있다. 상기 폴리복은 메틸화 셀룰로오스 수지로 경화된다. 이러한 종류의 역반사 사이드는 미합중국 특허 제4,025,674호(미루오)에 기술되어 있다. 시판 중인 또 다른 보기로서 셀룰로오스 수지로 경화된 히드록시-메타크릴레이트 폴리복을 구성된 단층 삼부 피복을 사용하는 것을 들 수 있다. 이러한 두 보기에서 삼부 피복은 우수한 음에-저항성과 제공한다. 반면, 인성(toughness) 및 중화상 사이의 보스관성 같은 것들이다. 따라서 임의의 수지와 같은 음에-저항성 및 인성, 아크릴릭 폴리메스테르와 같은 중화-저항성을 구비한 삼부 피복용 지는 역반사 사이드에 대한 계속적인 요구가 있다.

미합중국 특허 제3, 190, 178호(약권지)는 최근 "고장도" 또는 "캠축화-벤즈"라 칭하여지는 역반사 시이트에 대해 기술하고 있다. 상기 특허에 명시된 바에 따르면, 역반사 시이트는 기하학적 모양이 있는 평면적 표면에서 발견되는 투명성의 열개 필름이다. 좁게 정의된 관측률 사이에는 미소 구개의 표면이 기하학적으로 넓게 개면이 노출된 비교적 넓은 비좁은 면적이 있다. 상기 특허에서 바람직한 투명성 열개 필름은 상충-배열 패턴 메타아크릴레이트라고 명시하고 있으며, 또한 제54항, 제52-62항에 기타 유용한 자기지지 투명성 필름에 대해 기술하고 있다. 이러한 캠축화-벤즈 역반사 시이트에 있어서, 열개 필름은 상부 피복으로 적용하지만, 이러한 특허에 언급된 어떠한 것도 알키드 수지 및 같은 용매-저항성 및 인성, 아크릴로 폴리에스테르와 같은 용매-저항성을 갖지는 않는다.

미한영국 특허 제9,689,346호(로우랜드)는, 서로 가깝게 위치한 입방체-코너 체형이 분리 필름에 부착된 합성 플라스틱 시이트에 대해 기술하고 있다. 상기 필름은 시이트의 "몸체 부분(body portion)"으로 조립되며 그 필름 또는 몸체 부분의 프론트 면에 들어올릴 수 있는 입방체-코너 체형에 의해 판사된다. 이러한 입방체-코너 역변사 시이트의 몸체 부분은 상부 피복으로 적층되며, 몸체 부분에 대한 바람직할 수지는 제9 발명, 제24-27 라인에 명시되어 있다. 이러한 시이트는 음매-저항성은 우수하지만 종횡 저항성은 우수하지 못하다. 또 다른 구조로서, 상부 피복이 입방체-코너 역변사 시이트의 몸체 부분상에 부착될 수 있다.

다. 이 경우, 1.6-회시점의 평균 수익률이 1.6-회시점의 수익률과 동일하다.

이소시아네이트가 유독하기 때문에, 휘발성인 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트와 같은 화합물은 물과 부분적으로 혼합되다가 휘발도가 적은 뉴렛을 형성하는 것이 바람직하다. 모비 케미칼 코오퍼레이션에 의해 "Neomodur M"으로 시판되고 있으며 약 37%의 작용성을 지닌 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트의 뉴렛이 특히 유용하다. 지방족 다-작용성 이소시아네이트의 작용기는 2 내지 4인 것이 바람직한데, 상기 값 이 상을 지닌 경우 그 상부 피복은 부설이 쉽다. 그 이하 및 4 이상의 작용기를 지닌 지방족 다-작용성 이소시아네이트의 경우 2 내지 4의 작용기를 지닌 단일 지방족 이소시아네이트로부터 재조성하는 것과 같은 작용성의 산부품 혼합을 산출하기 위해 혼합될 수 있다.

부양의 책임이 있어서, 얼마 동안만 상부 피부의 무명도림 감소시키는 정도로 상용되어서는 안된다. 1,6-디이소시안이도 몇몇은 부양의 담당 중량이 280을 초과하면 상부 피부의 피부를 손상시킨다.

이소시아네이트의 휘발도를 감소시키기 위한 또 다른 방법은 이소시아네이트류 이소시아누레이트 트리머(삼합체: trimer)로 전환하는 것이다. 이소시아네이트 뷰렛과 비교했을 때, 이소시아누레이트 트리머는 더 낮은 점도를 갖는다. 바람직한 이소시아네이드는 미합중국 특허 제4,379,905호에 명시된 바와같이 모네이데에 의해 -KL5-2444-로 시험되고 있는 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트의 이소시아누레이트 트리머이다.

에 의해 -KL5-2444-로서 얻고 있는 고분자 사슬은 이소시아네이트(미합중국 특허 제4,139,370호 지방족 2-작염성 이소시아나이드의 초기로서 시클로 지방족 이소시아나이드(미합중국 특허 제4,338,256호; 제3,912,754호 및 제4,360,603호에 명시됨) 및 테트라 메틸 크실렌렌 디이소시아나이드의 이성체와 같은 지방족화물 작용하는 이소시아나이드를 함유하고 있다(미특기와 직접적으로 결합하는 것이 아니라 수소-유리탄소 원자와 결합하는 방향족 링을 함유하고 있다(미합중국 특허 제4,377,590호 및 제4,379,787호 참조)). 비활한 시클로지방족 이소시아나이드류의 초기로서 합성된 3-이소시아나이드 메탈 -3,5,5'-트라이메탈 시클로헥삼아미노이소시아나이드를 얻을 수 있다.

특 1994-0001042

이소시아네이트는 히드록시-작용성 아크릴릭 폴리올/달걀달 0.5 내지 1.5 당량으로 사용하는 것이 바람직하다. 이소시아네이트가 0.5당량 이하인 경우, 폴리올은 충분히 전환되지 않아 충분한 경도 및 인성을 제공하지 못하며, 1.5당량 이상인 경우 이소시아네이트의 일부가 폴리올과 반응하지 못하므로, 비반응인 이소시아네이트가 층에 의해 침전되어 가교되어 상부 피복에 바람직하지 못한 파쇄성(매질성: brittleness)을 부여한다.

히드록시-작용성 아크릴릭 폴리올에 대한 바람직한 출발 물질은 1) 메타 아크릴산의 에스테르(특히, 메틸 메타아크릴레이트), 2) 에스테르기에 적어도 4개의 탄소 원자를 함유한 아크릴산 에스테르 및 3) 히드록시-작용성 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트이다. 상기 출발 물질들은 폴리올이 -20° 내지 30°C의 유효 Tg(유리 전이 온도)를 갖도록 선택되어야 한다. Tg가 상기 범위 이하이면, 상부 피복은 부드럽게 바람직하지 못하며, 상기 범위 이상이면, 부식되기 쉬워 바람직하지 못하다. 또한 출발 물질들은 폴리올의 유효 히드록시 당량 중량의 350 내지 2500이 되도록 선택되어야 한다. 즉, 350 이하이면, 상부 피복은 너무 딱딱해지며, 2500 이상이면 상부 피복은 너무 부드럽다. 바람직한 당량 중량 범위는 600 내지 1500이다. 히드록시-작용성 아크릴릭 폴리올로서 일부는 당량 중량이 350이하이고, 일부는 2500 이상인 폴리올의 혼합물도 사용가능하다. 폴리올의 혼합물은 350 내지 2500의 유효 히드록시 당량 중량 및 -20° 내지 30°C의 유효 Tg를 갖어야 한다.

히드록시-작용성 아크릴릭 폴리올에 대한 출발 물질을 선택하는데 있어서, n-부탄 아크릴레이트와 같이 에스테르기에 적어도 4개의 탄소 원자를 함유한 아크릴레이트는 상부 피복에 대한 인성 및 감소된 물 흡수성을 부여한다. 바람직한 딱딱한 표면을 제조하기 위한 바람직한 출발 물질은 메틸 또는 에틸 메타아크릴레이트이다. 스티렌, 비닐 아세테이트, 아크롤로니트릴, 아크릴산, 아크릴아미드 및 이타콘산과 같은 기타 비닐 단량체가 또한 상기 언급된 3종류의 출발 물질과 바람직하게 조합되어 마찰학적 폴리올을 만드는데 사용될 수 있다. 비닐 단량체가 출발 물질과 함께 조합될 때 비닐 단량체는 총 단량체에 대해 10% 이하로 함유되는 것이 바람직하다. 상부 피복이 착색화되는 경우 아크릴산 및 이타콘산과 같이 부가된 비닐 단량체는 안료 및 상부 피복 물질 사이의 부합성을 향상시켜 준다.

종래 기술에서 처럼, 본 발명의 폐쇄-렌즈 역반사 시이트의 상부 피복은 유리 구슬-결합층상에 몰액물 피복, 분무 또는 침지된 것으로서 형성되거나(미합중국 특허 제2,407,680호 참조), 저-점착성 표면을 지닌 캐리 캐브상에 몰액물 압출 또는 캐스트 함으로써 예비형성(예형)될 수 있다. 예형된 경우 유리구슬-결합층은 미합중국 특허 제2,407,680호의 제12항의 상부 및 제3도에 명시된 바와같이 상부 피복상에 형성될 수 있다. 또한, 종래 기술에서 처럼, 예형된 유리구슬-결합층은 무명성의 접착제 층에 의해 예형 상부 피복에 라미네이트화되거나 유리구슬-결합층은 연변형하는 동안 입력을 가함으로써 간단하게 예형 상부 피복에 라미네이트화될 수 있다.

상부 피복은 본 발명의 캡슐화-렌즈 역반사 시이트의 제조를 위해 예형되어야만 한다. 본 발명의 입방체-코너 역반사 시이트의 상부 피복은 경체 부분상에 피복되거나 몸체 두께에 예형 및 라미네이트화될 수 있다.

종래 기술에서 처럼, 본 발명의 역반사 시이트는 이중 층 상부 피복을 가지는 것이 좋은데, 외부층은 비교적 단단하여 우수한 마찰 저항성을 제공하며, 내부층은 비교적 부드러운 결합성이 우수한 시이트를 제공한다. 이중 층 상부 피복의 외부층이 바람직한 용매-저항성, 미끄럼 저항성 및 중화 저항성을 제공하므로, 내부층은 종래 기술의 상부 피복에서 사용했던 좀 더 부드러운 물질층의 하나를 사용한다. 이중 층 상부 피복의 각층이 히드록시-작용성 아크릴릭 폴리올 및 지방족 다-작용성 이소시아네이트의 혼합물로부터 제조되는 경우, 외부층을 만드는데 유용한 폴리올은 0° 내지 30°C의 Tg를 갖는 것이 바람직하며, 내부층을 만드는데 유용한 폴리올은 -20° 내지 0°C의 Tg를 갖는 것이 바람직하다. 0°C이하의 Tg를 갖는 폴리올은 내부층은 열 연화(thermosoftening)함으로써 충분히 낮은 연화점(softening point)을 내부층에 제공할 수 있으며, 또한 어떠한 중간 접착성 없이 외부층 및 유리구슬-결합층에 라미네이트화 될 수 있다.

단층이던지 혹은 이중층이던지간에 상부 피복의 두께는 적어도 0.05mm 이하이다. 실질적으로 상부 피복이 더 얇은 경우 변형이 일어나 풍화시 표면 매끄러움을 상실한다. 그러나 약 0.2mm 이상의 두께를 사용하는 경우 아무런 이점이 없으며 물질의 낭비만 발생한다.

상부 피복 또는 그 층을 형성하는 방법에는 상면이 이소시아네이트의 반응성을 차단하기 위해 매스킹 또는 블록킹제가 사용된다. 공지된 블록킹제의 보기로서 페놀, 탁향, 옥살, 황성 배턴렌, 알콜, 메르캅탄, 산아미드, 이미드, 이민, 이미디졸, 우레아, 탄산염, 이민 및 설파이트(sulfite) 등을 들 수 있다. 상기 언급된 화합물중 처음 4개의 화합물 종류가 특히 유리하다. 그러나 블록킹제는 피하는 것이 바람직하다. 어떤 블록킹제는 탈색시키며, 어떤 블록킹제는 조성물중의 기타 물질(예: 안료제, 산화 방지제 및 착색제)로부터 탈색을 유발하는 좀 더 높은 분해 온도를 필요로 하기 때문이다. 더우기, 이소시아네이트를 알코올에서 키는데 필요한 시간이 황성 속도를 감소시킨다.

이하 첨부된 도면에 따라 본 발명이 설명된다.

제1도에 도시된 역반사 시이트(10)는 두께 유리구슬-결합층에 부분적으로 포함된 단층의 유리 미소 구체(11) 및 평평한 투명 상부 피복(13)을 구비하고 있다. 유리 미소 구체 하부에는 스페이스 피복층(15), 알루미늄과 같은 반사층(16) 및 결합 접착제 층(17)이 위치하고 있다.

제2도에 도시된 바의 역반사 시이트(20)는 하기로 구성된다. 즉: 단층의 유리 미소 구체(21), 투명하거나 또는 착색된 유리구슬-결합층(22), 내부의 투명 상부 피복(23), 외부의 투명 상부 피복(24), 거울과 같이 반사하는 반사층(25) 및 평평 면적부위(26)의 그것들 형성하기 위해 사용된 다이에 접착되는 것을 막기 위한 저-점착성의 캐리 캐브(20)로 구성된다.

제2도에 있어서, 유리 미소 구체는 거의 균일한 크기뿐 갖지 않으며, 역반사 시이트의 층의 두께는 부위에 따라 다르다. 내부 상부 피복(23)은 부수적 인자에 따라 하부에 위치한 미소 구체와 정선 방향으로 집중하고 있거나 또는 전속하지 않는다. 각 평평 면적 부위(29)(1mm 이하의 폭을 지님)는 얇은 미소 구체(11)에 겹쳐져 위치하고 있다.

본 발명의 역반사 시이트용 상부 피복을 제조하는데 사용되는 히드록시-작용성 아크릴릭 폴리올(A-J)이 하기 표 I에 명시되어 있다.

표 I

종 라 용	MMA	BA	HPA	HEA	수 비 성	T <sub>g</sub> (°C)	당량 중량
A	45.3	41.0	13.7	--	--	-2	950
B	53.7	40.6	5.7	--	--	15	1258
C	43.8	35.2	21.0	--	--	11	492
D	44.7	50.9	4.4	--	--	0.5	1594
E	39.1	43.8	17.1	--	--	-0.5	550
F	21.4	51.4	27.2	--	--	-20	363
G	16.9	61.7	21.4	--	--	-27	525
H	23.8	71.4	4.8	--	--	-32	1142
I	40.5	47.3	--	12.0	--	-10	795
J	22.0	30.0	--	27.0	21.0	20	600

MMA=메틸 메타아크릴레이트

BA=부틸 아크릴레이트

HPA=히드록시 프로필 아크릴레이트

HEA=히드록시 에틸 아크릴레이트

본 발명의 역반사 시이트에 유용한 상부 피복을 만드는데 유용한 폴리올(K-O)은 하기 표 II에 기술되어 있는데, 각 폴리올(K-O)은 히드록시-작용성 아크릴릭 폴리올과의 혼합물이다. 각 혼합물에 대한 T<sub>g</sub>는 혼합된 폴리올의 각 T<sub>g</sub>로부터 계산된 것이다.

표 II

폴 리 올	혼합물 성분	혼 합 비(당량)	혼합물의 당량·중량	혼합물의 T <sub>g</sub> (°C)
K	폴리올 G	.75	544	-9
	폴리올 J	.25		
L	폴리올 G	.67	550	-6
	폴리올 J	.33		
M	폴리올 F	.75	377	-8
	폴리올 J	.25		
N	폴리올 A	.75	863	2
	폴리올 J	.25		
O	폴리올 I	.75	746	-4
	폴리올 J	.25		

본 발명이 역반사 시이트용 상부 피복을 만드는데 사용된 지방족 다-작용성 이소시아네이트는 다음과 같다

이소시아네이트

A 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트의 뉴렛

B 9-이소시아네이트메틸-3,5,5-트라이메틸시클로헥실 이소시아네이트

C 4,4'-메틸렌-디시클로헥실 디이소시아네이트

D 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트의 뉴렛과 2-부틸은 옥시과의 부가 생성물

E 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트의 뉴렛과 에틸 아세토 아세테이트와의 부가 생성물

F 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트의 이소시아네이트 트리머와 t-부틸 아세토 아세테이트와의 부가 생성물

페세-렌즈 역반사 시이트의 제조

하기 실시예의 각 역반사 시이트를 제조하기 위해, 히드록시-작용성 아크릴릭 폴리올 및 지방족 다-작용성 이소시아네이트의 용액을 유리상-피막 페이퍼 웹상에 피복시킨 후, 약 10분 동안 약 150°C의 온도로 이 용시켜 약 0.05mm의 두께를 갖는 경화된 상부 피복을 얻는다. 경화된 상부 피복의 노출면상에 요철이 유리 등시경 약 0.05mm와 두께를 갖는 경화된 수지로 구성된 유리구슬-결합 조성물의 용액을 피복시킨다. 한 합성 폴리에스테르 수지 및 부틸화 멜라민 수지로 구성된 유리구슬-결합 조성물의 용액을 피복시킨다. 유리구슬-결합층을 비경화된 점착 상태로 있는 동안 약 0.025mm의 두께로 건조시킨 후 유리 미소 구체를 유리구슬-결합층상에 계단식으로 피복시켜 미소 구체 직경의 30-40% 정도가 삽입된 단일층의 유리 미소 구체를 형성한다. 유리 미소 구체는 75±7.5 마이크로미터의 평균 직경을 갖는다. 점결합은 2.2 내지 2.3이다. 유리구슬-합유 유리구슬-결합층을 150°C로 가열함으로써 비-점착 상태로 열-경화시킨다.

다음, 폴리비닐 부티랄 수지 및 부틸화 멜라민 수지로 구성된 용해상에 용해된 25%의 고체 용액을 유리구슬-양유 유리구슬-결합층상에 피복시킨 후 약 10분동안 17℃에서 경화시켜 0.008-0.025mm 두께를 갖는 스페이스 피복층을 형성한다. 스페이스 피복층상에 약 100mm 두께의 알루미늄 금속의 반사층을 증기증착에 의해 부착시킨다. 다음, 탈리성-피복 페이퍼 웨브를 제거한다. 탈리성-처리 탈리성 라이너상에 고착성 아크릴릭 압인 접착제를 0.025mm 두께를 피복하고 반사층에 대해 접착제를 압착함으로써 반사층에 접착제를 부착시킨다.

#### 테스트

본 발명의 역반사 시이트를 테스트하는데 있어서 고유 변수를 측정하기 위해, 유리구슬-결합층을 부착하기 전에 탈리성-피복 페이퍼 웨브로부터 탈리성감으로써 상부 피복에 대한 테스트 준비를 한다. 단일 상부 피복 및 상부 피복을 지닌 역반사 시이트를 ASTM 테스트 방법 D882-67을 사용하여 인장-테스트한다. 단일 상부 피복에 대한 인장 강도 및 신장률 각각은 동일한 상부 피복을 결합한 테스트용 역반사 시이트에서 신장률 값의 약 2배이다.

#### 인성률

서로 상이한 상부 피복의 상대적 인성률은 단일 상부 피복의 인장 강도와 신장률의 곱이거나, 역반사 시이트를 테스트할 때 얻어진 값의 4배이다. 이러한 산출값은 하기에 "인성률"로서 기록되어 있다.

#### 잔류 반사율(Reflectance Retention)

역반사 시이트의 "잔류 반사율"은 ASTM 테스트 방법 D2565-70에 의해 2000시간 동안 광화 작용을 받게 한 후 -4"의 입사각 및 0.2"의 반사각에서 측정된다.

#### 60°의 광택 잔류(Gloss Retention)

단일 상부 피복의 "60° 광택 잔류"는 ASTM 테스트 방법 D2565-70에 의해 2000시간 동안 광화 작용을 받게 한 후 ASTM 테스트 방법 D2457-70에 의해 측정된다.

#### 투명도

단일 상부 피복의 "투명도"는 ASTM 테스트 방법 D1746-70에 의해 측정한다.

#### [실시예 1 및 2]

본 발명의 2개의 역반사 시이트를 상기의 "페쇄-렌즈 역반사 시이트의 제조" 방법에 따라 제조한 후, 그 시이트를 플러의 2개의 역반사 시이트("대조 1" 및 "대조 2")와 비교한다. 상부 피복을 만드는데 사용된 물질 및 그 당량비는 하기와 같다.

대조 1 : 양키드 수지

대조 2 : 폴리에틸렌 A/멜라민 경화제

실시예 1 : 폴리에틸렌 N/이소시아네이트 A(1 : 1)

실시예 2 : 폴리에틸렌 N/이소시아네이트 D(1 : 1)

#### [실시예 3]

약 0.05mm의 두께 및 약 0℃의 T<sub>g</sub>를 갖는 가소화 폴리비닐 클로라이드 필름을 상부 피복으로 사용하는 것을 제외하고는 상기의 "페쇄-렌즈 역반사 시이트의 제조" 방법에 따라 본 발명의 세번째(제3)의 페쇄-렌즈 역반사 시이트를 제조한다. 상기 비닐 상부 피복을 플러의 N 및 이소시아네이트 A(1 : 1 당량비)의 용액으로 피복시킨다. 상기 피복을 건조시킨 후 약 10분동안 약 0.02mm의 두께로 150℃에서 경화시켜 약 0.07mm의 총 두께를 갖는 이중층 상부 피복을 제조한다.

역반사 시이트의 테스트 결과는 하기 표(III)에 명시되어 있다.

표 III

	신 장 른(%)	인장강도((Kg/cm <sup>2</sup> ))	인 성 른	잔류 반사율(%)
대조 1	40	89	14240	20-25
대조 2	8	127	4054	75-80
실시예 1	70	108	30240	75-80
실시예 2	80	48	15260	*
실시예 3	104	139	37824	75-80

\* 상기 실시예2의 역반사 시이트는 단지 45-55% 잔류 반사율을 지니지만, 현미경 조상에 의해 스페이스 피복층의 성질이 나빠졌으며, 그 상부 피복의 성질은 대조 2 및 실시예1의 상부 피복과 동일한 반면 대조 1의 상부 피복의 성질은 매우 나빠졌다는 것을 알 수 있다.

#### 단일 상부 피복

본 발명의 역반사 시이트를 제조하는데 유용한 단일 상부 피복을 만드는데 사용되는 물질이 하기 표(IV)에 명시되어 있다. 또한 하기 표(IV)에 비교용 단일 상부 피복을 만드는데 사용된 물질 및 당량비(즉, 대조 1 및 대조 2 역반사 시이트를 만드는데 사용된 동일 물질 및 동일 당량비 : 표(IV)에서는 "C-1" 및 "C-2"라 칭하여짐)를 기록했다.

표 IV

상부 피복	
C-1	암커드 수지
C-2	폴리올 A/멜라민 강화재
4	폴리올 A/이소시아네이트 A(1:1)
5	폴리올 A/이소시아네이트 B(1:1)
6	폴리올 A/이소시아네이트 C(1:1)
7	폴리올 N/이소시아네이트 D(1:1)
8	폴리올 N/이소시아네이트 E(1:1)
9	폴리올 N/이소시아네이트 F(1:1)
10	폴리올 B/이소시아네이트 A(1:1)
11	폴리올 C/이소시아네이트 A(1:1)
12	폴리올 D/이소시아네이트 A(1:1)
13	폴리올 E/이소시아네이트 A(1:1)
14	폴리올 F/이소시아네이트 A(1:1)
15	폴리올 G/이소시아네이트 A(1:1)
16	폴리올 H/이소시아네이트 A(1:1)
17	폴리올 I/이소시아네이트 A(1:1)
18	폴리올 K/이소시아네이트 A(1:1)
19	폴리올 L/이소시아네이트 A(1:1)
20	폴리올 M/이소시아네이트 A(1:1)
21	폴리올 N/이소시아네이트 A(1:1)
22	폴리올 O/이소시아네이트 A(1:1)

본 발명의 페이-렌즈 역반사 시이트를 제조하는데 유용한 이 중 단일 상부 피복을 만드는데 사용되는 종  
점 및 그 알람 양비가 하기 표(V)에 열거되어 있다.

표 V (상부 피복 23)

## 외부층

0.0125mm의 두께 : 폴리올 C/이소시아네이트 A(1:1)

## 내부층

0.0375mm의 두께 : 폴리올 I/이소시아네이트 A(1:1)

상기 표(IV) 및 (V)의 단일 상부 피복을 테스트한 결과가 하기 표(VI)에 명시되어 있다.

표 VI

상부 피복	인장강도 (Kgf/cm <sup>2</sup> )	신장률 (%)	인성률	두께도 (%)	60°광택 관류 (%)
C-1	329	30	9864	95	42
C-2	225	20	4509	97	81
4	125	113	14125	98	83
5	62	154	9546	99	--
6	91	178	16016	100	--
7	110	154	16992	90	65
8	157	142	22351	97	92
9	123	80	9864	97	--
10	132	196	25893	98	--
11	163	139	22703	99	95
13	47	131	6175	100	--
14	49	92	4511	99	--
17	117	134	15644	97	--
18	109	93	9925	99	98
19	128	104	13278	98	100
20	216	75	16218	99	100
21	164	110	18081	98	89
22	178	93	18565	96	--
23	146	76	11138	96	--

상부 피복(12), (15) 및 (16)은 너무 약해 단일 상부 피복으로서 테스트할 수 없으므로 본 방법의 역반사 사이트의 이중층 상부 피복의 내부층으로서 사용되어야 한다.

## [실시예 4]

입방체-코너 역반사 사이트는 예면 상부 피복(상기 표 IV)을 열가소성 중합체 필름상에 위치시킨후 열 및 압력을 인가하여 입방체-코너 주형 속으로 상기 이색필름을 압축함으로써 제조된다. 열가소성 중합체가 충분히 이동되어 입방체-코너 주형을 모사하고 그 이색필름이 열가소성 중합체의 열 디스토션 온도(heat distortion temperature) 이하로 냉각되었을 때 압력의 인가를 제거하고 최종 입방체-코너 역반사 사이트를 상기 주형으로부터 탈리시킨다.

레이저 블레이드(razor blade)를 사용하여 상부 피복의 길이에 X-키트를 만든후 상부 피복을 벗기기 위해 압을 가한다. 상부 피복이 상기 방법에 의해 제거되지 않기 때문에 상부 피복은 열가소성 중합체에 잘 부착되어 있으며 강화-저항성 덮개로 적합하다는 것을 알 수 있다.

## (57) 광구의 범위

## 정구항 1

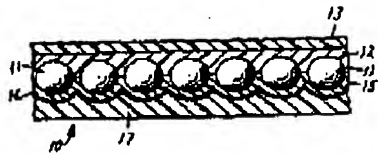
상부 피복이 히드록시-적용성 아크릴릭 폴리머와 폴리올에 대한 경화제로서 작용하는 지방족 다-작용성 이소시아네이트와의 혼합물로 구성되고, 신장률(%)과 인장 강도(Kgf/cm<sup>2</sup>)의 값으로 정의되는 최소한 6175 이상의 인성률을 갖는 것을 특징으로 하는 평평한 두께성의 상부 피복을 지닌 역반사 사이트.

## 정구항 2

제1항에 있어서, 상기 이소시아네이트는 중리올 1 당량당 0.5 내지 1.4 당량으로 사용되고 폴리올의 유효 Tg는 -20° 내지 30°C이며, 폴리올의 유효 분자 중량은 350 내지 2500인 것을 특징으로 하는 역반사 사이트.

도면

도면1



도면2

